

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08F 8/44, 20/34, 20/60</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 98/29463 (43) Date de publication internationale: 9 juillet 1998 (09.07.98)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/02459 (22) Date de dépôt international: 30 décembre 1997 (30.12.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/16362 30 décembre 1996 (30.12.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CATALYSE [FR/FR]; 62, rue des Polytres, F-13013 Marseille (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): PERICHAUD, Alain [FR/FR]; 62, rue des Polytres, F-13013 Marseille (FR). BATAILLE, Florence [FR/FR]; Bâtiment D, Résidence la Pinède, 13, avenue du Lapin Blanc, F-13008 Marseille (FR). BAUDRION, Christophe [FR/FR]; Bâtiment D, Résidence la Pinède, 13, avenue du Lapin Blanc, F-13008 Marseille (FR). PANAIVA, Lionel [FR/FR]; Résidence la Bayonne, Chemin des Floraties, F-13090 Aix en Provence (FR). (74) Mandataire: SOMNIER, Jean-Louis; Cabinet Beau de Loménie, 232, avenue du Prado, F-13295 Marseille Cedex 8 (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AU, CA, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>
<p>(54) Title: ANTIMICROBIAL POLYMERS COMPRISING QUATERNARY AMMONIUM GROUPS, THEIR USE FOR MAKING A MATERIAL WITH ANTIMICROBIAL PROPERTIES AND METHODS FOR PREPARING THEM (54) Titre: POLYMERES ANTIMICROBIENS COMPORTANT DES GROUPES AMMONIUM QUATERNAIRE, LEUR UTILISATION POUR LA FABRICATION D'UN MATERIAU A PROPRIETES ANTIMICROBIENNES ET LEURS PROCEDES DE PREPARATION (57) Abstract The invention concerns non-cross-linked antimicrobial polymers consisting of an ester and/or amide resin to which are bound by a covalent bond potentially reactive with water quaternary ammonium salts, the proportion of quaternary ammonium being at least 1 M/kg. The invention also concerns their use for making a material having antimicrobial properties and the methods for preparing them. (57) Abrégé L'invention concerne des polymères antimicrobiens non réticulés constitués d'une résine ester et/ou amide à laquelle sont liés par une liaison covalente potentiellement réactive avec l'eau des sels d'ammonium quaternaire, le taux d'ammonium quaternaire étant d'au moins 1 M/kg ainsi que leur utilisation pour la fabrication d'un matériau ayant des propriétés antimicrobiennes et leurs procédés de préparation.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Biélorus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	PT	Portugal		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SD	Soudan		
DK	Danemark	LR	Libéria	SE	Suède		
EE	Estonie			SG	Singapour		

Polymères antimicrobiens comportant des groupes ammonium quaternaire, leur utilisation pour la fabrication d'un matériau à propriétés antimicrobiennes et leurs procédés de préparation.

5 L'invention concerne des polymères non réticulés antimicrobiens comportant des groupements ammonium quaternaire liés par une liaison potentiellement réactive avec l'eau, ayant une activité antimicrobienne, notamment antibactérienne.

10 L'invention concerne également leurs procédés de préparation ainsi que leurs applications, notamment de manière non limitative, pour l'obtention de matériaux antibactériens, ayant des propriétés auto-lissantes, auto-glissantes ou anti-statiques ou à titre de liants pour revêtements ou peintures.

L'obtention de polymères comportant des groupes ammonium quaternaire est décrite dans un certain nombre de brevets ou demandes de brevet.

15 WO 95/27473 décrit un polymère à squelette carboné, comportant des atomes d'azote quaternisés, dont un des substituants est hydrophobe et a au moins huit atomes de carbone), ayant une activité antitranspiration.

DE 4 242 082 décrit des copolymères d'acrylamide ou méthacrylamide comportant des groupes ammonium quaternaire dont le taux ne doit pas dépasser 20% de la masse du produit final.

20 EP 0 611 782 décrit un homo- ou copolymère contenant des groupes ammonium quaternaire antimicrobiens, mais comprenant entre la chaîne polymérique et le groupement actif une ou plusieurs liaisons silicium-carbone ou silicium-oxygène qui donnent au produit final des propriétés particulières.

25 WO 91/09915 décrit une composition antisalissure constituée d'un liant hydrolysable, contenant des groupements acides sulfoniques et sels d'ammonium quaternaire (ces deux derniers étant liés par une liaison ionique et non covalente).

EP 0 270 465 concerne des ammonium quaternaire greffés sur une résine vinylique chlorée par une liaison non hydrolysable ou non sensible à l'eau.

30 EP 0 156 632 décrit un copolymère comprenant des esters acryliques ou méthacryliques qui peuvent éventuellement renfermer des fonctions ammonium quaternaire, et contenant des composés organostanniques introduits par copolymérisation, dans une application de peintures sous-marines anti-salissures.

WO 84/02915 décrit des polymères comprenant des esters acryliques ou méthacryliques comprenant des motifs hydrolysables et pouvant éventuellement

renfermer des fonctions ammonium quaternaire, dans une application de peintures sous-marines anti-salissures.

5 D'autres publications, notamment EP 0 494 554, EP 0 657 478, et EP 0 373 852, concernent des ammoniums quaternaires (majoritairement à chaîne courte inférieure à 4 carbones) liés à un squelette acrylique. Toutefois, ces documents décrivent des produits réticulés et parfois copolymérisés avec d'autres monomères vinyliques. Dans tous les cas le taux d'ammonium quaternaire est faible.

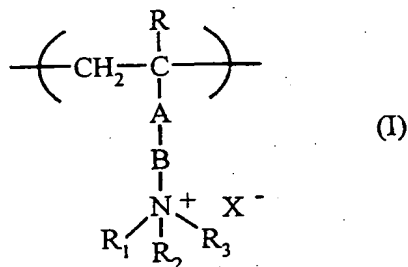
10 On a maintenant trouvé que des polymères comportant des ammoniums quaternaires en quantité prépondérante présentent une activité antimicroorganismes, en particulier antibactérienne, optimale. De plus, du fait du caractère potentiellement hydrolysable de la liaison (de type amide ou ester) des groupements ammoniums quaternaires avec la résine, ils sont susceptibles de conférer aux matériaux ou revêtements qui les contiennent un caractère auto-régénérant.

15 L'invention concerne donc selon un premier aspect des polymères non réticulés caractérisés en ce qu'ils sont constitués d'une résine ester et/ou amide à laquelle sont liés par une liaison covalente potentiellement réactive avec l'eau des sels d'ammonium quaternaire et dans lesquels le taux d'ammonium quaternaire est d'au moins 1 mole/kg, de préférence au moins 2 moles/kg et en particulier d'au moins 3 moles/kg, pour leur utilisation en tant qu'agents antimicrobiens, notamment antibactériens.

20 Dans un aspect préféré, le pourcentage pondéral de sels d'ammonium quaternaire est d'au moins 80 % et avantageusement jusqu'à 100 % de la masse du polymère.

25 L'invention concerne donc dans un aspect particulier des polymères non réticulés caractérisés en ce qu'ils sont constitués d'une résine ester et/ou amide à laquelle sont liés par une liaison covalente potentiellement réactive avec l'eau des sels d'ammonium quaternaire, de formule générale (I) :

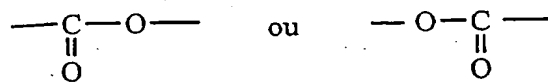
-3-



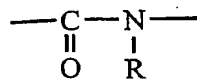
dans laquelle :

- A représente une fonction

5



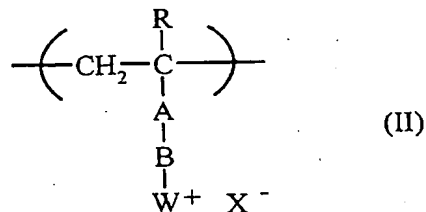
et/ou une fonction amide

10 - R représente H ou CH₃ ;- B représente une chaîne C₀-C₅ alkylène, linéaire ou ramifiée ou un groupe arylène ou arylalkylène ;- R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent chacun une chaîne C₁-C₅ alkyle ;- R₃ représente une chaîne C₈-C₂₀ alkyle ou un groupe aryle ou arylalkyle ;15 - X⁻ représente un anion,

dans lesquels le taux d'ammonium quaternaire est supérieur à 1 mole/kg.

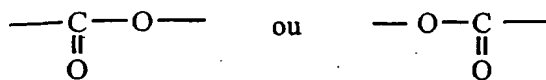
Selon un autre aspect, l'invention concerne des polymères non réticulés caractérisés en ce qu'ils sont constitués d'une résine ester et/ou amide à laquelle sont liés par une liaison covalente potentiellement réactive avec l'eau des sels

20 d'ammonium quaternaire, de formule (II) ci-dessous



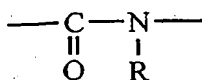
dans laquelle

- A représente une fonction



et/ou une fonction amide

5



- R représente H ou CH₃ ;

- B représente une chaîne C₀-C₅ alkylène, linéaire ou ramifiée ou un groupe arylène ou arylalkylène ;

10 - W⁺ est un hétérocycle saturé ou insaturé comprenant un atome d'azote substitué par R₄ , ou directement lié à A ou à B, et pouvant également contenir en plus de l'azote quaternisé un ou plusieurs hétéroatomes, identiques ou différents,

- R₄ représente une chaîne C₁-C₂₀ alkyle ou un groupe aryle ou aralkyle ;

- X⁻ représente un anion ;

15 dans lesquels le taux d'ammonium quaternaire est supérieur à 1 mole/kg.

De préférence , le nombre total d'atomes de l'hétérocycle constitutif de W⁺ est de 3 à 15.

Avantageusement, W⁺ comprend un hétérocycle choisi parmi la
 20 pipéridine, la pipérazine, la morpholine, la thiomorpholine ou encore le thiazole, l'isothiazole, le pyrazole, l'indole, l'indazole, l'imidazole, le benzimidazole, la quinoléine, l'isoquinoléine, le benzotriazole, le benzothiazole, le benzoisothiazole, le benzoxazole, la benzoxazine, l'isoxazole, le pyrrole, la pyrazine, la pyrimidine, la pyridazine, la quinazoline, l'acridine, dont une ou plusieurs doubles liaisons
 25 peuvent être hydrogénées, lesdits groupes pouvant être non substitués ou substitués une ou plusieurs fois, par exemple, non limitativement, par un substituant choisi parmi les groupes alkyle, halogène, cyano, nitro, hydroxy, sulfone, trifluorométhyl.

Lorsque B représente un groupe arylène ou arylalkylène et/ou R₃ est un
 30 groupe aryle ou arylalkyle, le cycle aromatique peut par exemple être un groupe phényle et la chaîne alkyle peut être en C₁-C₅.

Selon un aspect avantageux, l'invention concerne des polymères non
 réticulés caractérisés en ce qu'ils sont constitués d'une résine ester et/ou amide à
 laquelle sont liés par une liaison covalente potentiellement réactive avec l'eau des
 sels d'ammonium quaternaire, comportant à la fois des motifs de formule (I) et (II)
 35 telles que définies plus haut.

Avantageusement, les polymères de formules (I) et/ou (II) ci-dessus comprennent un pourcentage pondéral de sels d'ammonium quaternaire d'au moins 80 %, avantageusement jusqu'à 100 % de la masse du polymère.

5 Ce pourcentage massique total comprend aussi bien les fonctions esters ou amides que le mélange des deux types de fonctions.

Dans un aspect préféré, le taux d'ammonium quaternaire est supérieur ou égal à 2 moles/kg et notamment supérieur ou égal à 3 moles/kg.

10 L'anion X^- est choisi parmi les anions habituellement utilisés dans le domaine et bien connus de l'homme du métier, tel que par exemple, de manière non limitative, halogène, sulfate, phosphate, nitrate, cyano, tosylate ou des anions métalliques ou organiques anioniques, tels que par exemple salicylate, benzoate, alcoolate, acétate, undécylénate.

15 L'invention concerne également les polymères de formules (I) et/ou (II) tels que définis plus haut, pour leur utilisation en tant qu'agents antimicrobiens, notamment antibactériens.

20 Selon un aspect ultérieur, l'invention concerne également l'utilisation des polymères décrits ci-dessus, en particulier des polymères de formules (I) et/ou (II) pour réaliser des objets proprement dits avec lesdits polymères, en particulier dans le domaine médical pour la fabrication de matériels médicaux tels que par exemple des cathéters, des sondes gastriques, des poches de recueil de sang ou même des dalles de sol, des semelles, des joints de carrelage, ou tout objet ou matériau dont il est souhaitable qu'il possède des propriétés antimicrobiennes, notamment antibactériennes.

25 L'invention concerne également l'utilisation des polymères décrits ci-dessus, en particulier des polymères de formules (I) et/ou (II) pour la fabrication de peintures, non seulement marines, mais également pour des salles blanches par exemple, ou encore des revêtements de façades, soit en fait partout où il y a des risques de développement de microorganismes et en particulier de bactéries contre lesquels on veut se prémunir.

30 Plus particulièrement, l'invention concerne des peintures ou des revêtements comprenant à titre de liant au moins un polymère décrit ci-dessus, en particulier au moins un polymère de formules (I) et/ou (II), en association avec un support volatil. Pour cette application, les polymères selon l'invention sont utilisés en association avec les composants habituels des peintures tels que

notamment des solvants, par exemple un étheralcool, le xylène ou le cyclohexane, et des pigments tels que par exemple le sulfate de baryum, l'oxyde de titane ou de fer.

La liaison potentiellement réactive avec l'eau, c'est à dire hydrolysable, entre les groupes ammonium quaternaires et la résine des polymères selon l'invention présente un intérêt supplémentaire dans la mesure où elle permet une régénération couche par couche de tout matériau à base du polymère de formules (I) et/ou (II), soit qu'il se trouve sous forme d'un revêtement d'un support ou soit en tant qu'élément constitutif dudit matériau.

L'invention concerne donc également l'utilisation des polymères de formules (I) et/ou (II) pour la fabrication de matériaux auto-régénérants.

L'invention concerne également les procédés de préparation des polymères décrits ci-dessus.

On distingue 2 modes principaux de préparation :

- voie 1) la modification d'un polymère ou d'un copolymère par réaction avec un halogénure d'alkyle ;
- voie 2) la polymérisation ou la copolymérisation d'un monomère comportant un groupement ammonium quaternaire.

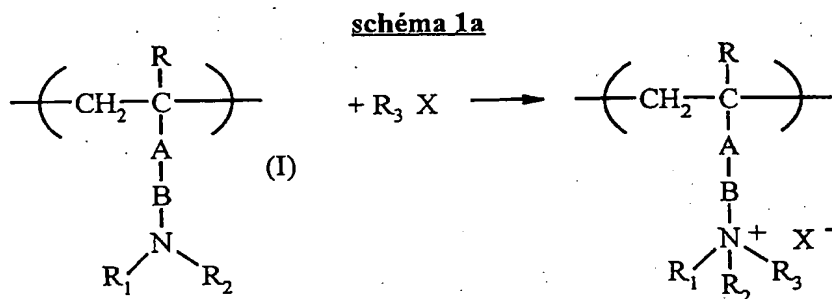
Les monomères utilisables pour obtenir les polymères de formule (I) dans l'une ou l'autre des voies de préparation, soit en vue de leur polymérisation ou copolymérisation avant quaternisation, soit en vue de leur quaternisation préalable, sont de préférence choisis parmi les acrylates, méthacrylates, éthylméthacrylate, éthylméthacrylates, butylméthacrylates, 2-ethylhexylméthacrylates, méthoxyéthylméthacrylates, acétates, acrylamides, méthacrylamides, anhydrides maléique et alcool vinylique.

Pour obtenir les polymères de formule (II), on utilisera des monomères de type méthacryloyl- ou acryloylpyrazole connus dans le domaine, tels que décrits par exemple dans Macromol. Chem., 186, 1985, 1605-1611.

Selon une première variante de la voie 1 (voie 1a), la modification chimique s'effectue en une étape sur un polymère de type polyacrylate comportant une fonction amine tertiaire tel que par exemple le polyméthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle ou le poly 3-diméthylaminopropylméthacrylamide. Ces précurseurs sont obtenus par des modes de polymérisation connus dans le domaine. Après dissolution de ces polymères dans des solvants de type polaire, tel que par exemple le méthanol, le propylène glycolmonométhyléther ou un mélange

eau/acétone, on peut quaterniser les fonctions amines tertiaires par un halogénure d'alkyle selon le schéma 1a ci-dessous, dans lequel A, B, R₁, R₂ et R₃ sont tels que définis dans la formule (I) et X représente un atome d'halogène :

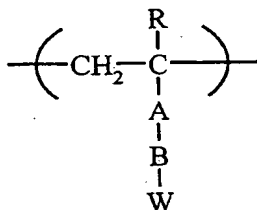
5



L'halogénure d'alkyle représenté par R₃X comporte une longue chaîne carbonée linéaire ou substituée par un cycle aromatique, tel que par exemple le bromure d'octyle, de lauryle ou de benzyle.

10

La voie 1a est également utilisable pour préparer les polymères de formule (II), en partant d'un polymère de type polyacrylate comportant une fonction amine tertiaire de formule



15 dans laquelle W représente un hétérocycle saturé ou insaturé comprenant un atome d'azote et pouvant également contenir en plus de l'azote un ou plusieurs hétéroatomes, identiques ou différents.

Dans ce cas, l'halogénure d'alkyle est représenté par la formule R₄X, dans laquelle R₄ est tel que défini plus haut pour la formule (II).

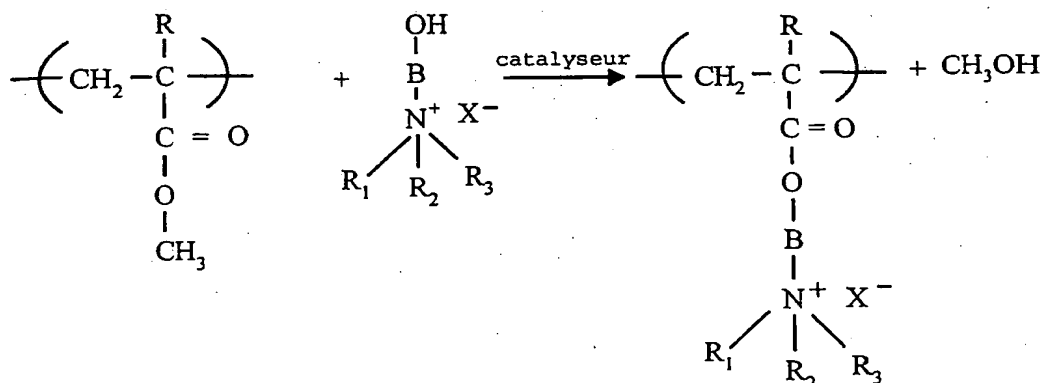
20

La concentration du polymère initial dépend de sa masse moléculaire en poids, qui est comprise entre environ 50 000 et environ 100 000, et varie en général de 1 à 50% par rapport à l'ensemble de la solution, y compris le solvant. La concentration en halogénure d'alkyle est fonction du taux d'ammonium désiré et varie de 1 à 100% par rapport au nombre de mole d'amine tertiaire

quaternisable. Les rendements de réactions sont de l'ordre de 100% (calculés par des dosages coulométriques).

- Selon une 2ème variante de la voie 1 (voie 1b), la transformation chimique est également réalisable à partir d'un polymère de type polyméthylméthacrylate (PMMA) par une trans-estérification avec une alcanolamine préalablement quaternisée. Selon le schéma réactionnel 1b ci-dessus dans lequel B, R, R₁, R₂, R₃ et X sont tels que définis dans la formule (I). Le polymère est solubilisé dans un solvant cétonique tel que par exemple la méthyléthylcétone, la méthylisoamylcétone ou la méthylisobutylcétone à une concentration variant de 1 à 50%. On ajoute à froid l'éthanolamine quaternisée avec un catalyseur tel que par exemple de l'oxyde de dioctyle étain.

schéma 1b



15

- La solution est chauffée pendant 10 h à 100°C et le méthanol formé est éliminé par un appareillage de type Dean Stark. En fin de manipulation on recueille un produit dont le taux d'ammonium (par motif) est proche de 100% suivant les rapports initiaux.

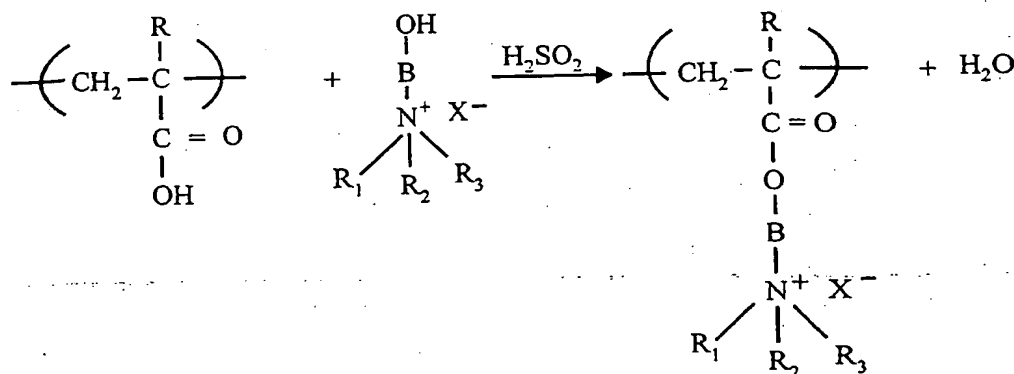
- Selon une troisième variante de la voie 1 (voie 1c), la transformation chimique peut être effectuée par estérification sur l'acide polyacrylique. Ce polymère est dissout dans l'alcanolamine déjà quaternisée auquel on ajoute un catalyseur de réaction tel que de l'acide sulfurique et un solvant tel que du toluène ou du cyclohexane qui permettra d'éliminer l'eau formée.

25

Cette variante est représentée par le schéma réactionnel 1c ci-dessous, dans lequel B, R₁, R₂, R₃ et X sont tels que définis dans la formule (I) et R = H.

schéma 1c

5



Après 5h d'une distillation azéotropique à 130°C, on récupère un mélange très visqueux (dont la masse moléculaire en poids est supérieure à environ 100 000) auquel on ajoute du tétrahydrofuranne. Le polymère entièrement quaternisé précipite.

Une quatrième variante de la voie 1, permettant d'obtenir des composés de formule (I) dans laquelle B, R₁, R₂ et R₃ sont tels que définis plus haut dans la formule (I) et R = H, consiste à faire réagir un polyalcool tel que le polyvinylalcool avec un anhydride d'acide halogéné, notamment chloré, puis à faire réagir dans une 2ème étape la fonction ester portant l'atome d'halogène avec une amine tertiaire pour obtenir l'ammonium quaternaire.

Comme indiqué plus haut, le deuxième mode d'obtention de polymères de formule (I) selon l'invention comportant des sels d'ammonium quaternaire est la polymérisation de monomères comportant des ammonium quaternaire, soit en phase solvant organique (voie 2a), soit en phase aqueuse (voie 2b).

Les monomères comportant des ammonium quaternaire sont dans un premier temps préparés en mélangeant en quantité équimoléculaire une amine de type méthacrylique ou méthacrylamide avec un halogénure d'alkyle tel que défini plus haut. La température de réaction est maintenue vers 100°C (la réaction est en

phase homogène si un solvant organique est utilisé alors qu'initialement elle est hétérogène si c'est de l'eau). Le produit pur est récupéré par évaporation du solvant et recristallisation à chaud dans du tétrahydrofuranne.

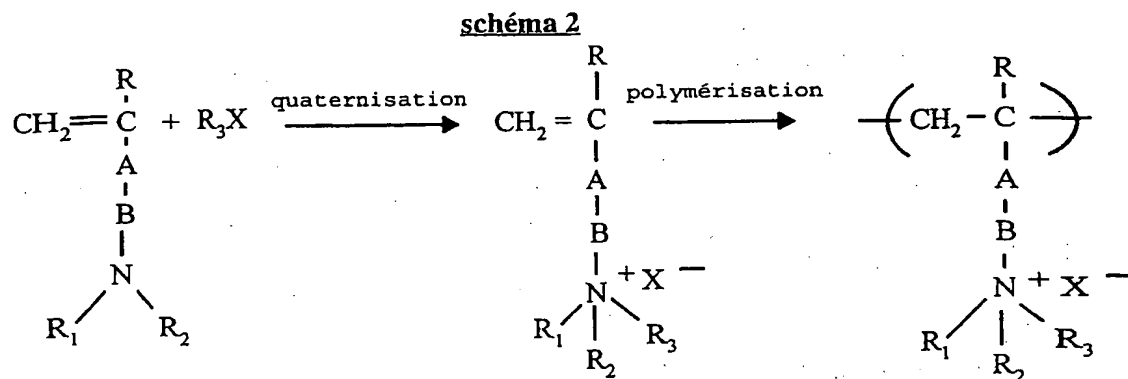
5 La polymérisation des monomères comportant des ammonium quaternaire peut être effectuée en phase solvant organique par émulsion ou solution (voie 2a) : dans ce cas, on ajoute au produit obtenu de l'azobisisobutyronitrile (AIBN) et on chauffe à une température comprise entre environ 20°C et 200°C, de préférence environ 80°C.

10 Après 4 h de réaction, la viscosité du mélange a très fortement augmentée et la solution est refroidie à température ambiante. Le polymère peut être utilisé tel quel dans une formulation de peinture.

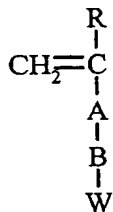
15 Lorsqu'on effectue la polymérisation en phase aqueuse en solution ou émulsion (voie 2b), les monomères comportant des ammonium quaternaire, solubles dans l'eau, sont polymérisés soit par addition de peroxyde, tel que par exemple AIBN ou peroxyde de benzoyle, soit à l'aide d'un amorceur de type redox selon des techniques connues dans le domaine, en chauffant à une température comprise entre environ 20°C et 120°C. Des polymères ayant des masses moléculaires en poids élevées ($\geq 100\,000$) peuvent être obtenus.

20 Le polymère formé précipite et est ensuite refroidi et séché ou, si on souhaite récupérer le polymère en phase organique pour l'utiliser directement dans une formulation de peinture, l'eau peut être éliminée par l'addition d'un solvant azéotropique tel qu'un étheralcool, par exemple le monopropylèneglycol-monométhyléther.

25 Le schéma réactionnel 2 ci-dessous, dans lequel R, R₁, R₂, R₃, A, B et X sont tels que définis plus haut pour la formule (I), représente de manière générale le 2ème mode d'obtention des polymères de formule (I), à savoir quaternisation des monomères et polymérisation.



Ce schéma réactionnel est également applicable pour la préparation des
 5 polymères de formule (II), en partant de monomères de formule



dans laquelle W est tel que défini plus haut.

L'invention est illustrée par les exemples ci-après.

10 EXEMPLE 1

Modification chimique d'un poly 2-diméthylaminoéthylméthacrylate (voie 1a)

Dans un ballon bicol équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, on introduit 18,86 g (soit 0,132 mole) de poly 2-diméthylaminoéthylméthacrylate. On additionne ensuite 12,7 g (0,066 mole) de
 15 bromooctane et 36 g d'acétone. Après 18 h. à 70°C, on ajoute 30 g de propylène glycol monométhyl éther et l'acétone est distillée. Le produit final se trouve alors avec un extrait sec de 51% prêt à l'emploi dans une formulation peinture marine. Un dosage coulométrique (ainsi qu'une analyse par spectrométrie infrarouge)
 20 indique la présence de 2,03 moles d'ammonium/kg de produit sec.

EXEMPLE 2 :Estérification de l'acide polyacrylique (voie 1c)

Dans un ballon bicol de 100 ml muni d'un distillateur azéotropique (type Dean-Stark) et d'un agitateur magnétique, on introduit à froid 20 g d'éthanolamine (au préalable quaternisée par du bromooctane) avec 5,1 g d'acide polyacrylique

(à 35% dans de l'eau et dont la masse moléculaire en nombre est de 1 000 g/mole).

A ce mélange sont ajoutés 30 g de toluène et 1 ml d'acide sulfurique concentré. La solution est alors chauffée à 130°C pendant 3 h. où l'on recueille 4 cm³ d'eau.

Après refroidissement, le polymère est récupéré par précipitation dans de l'éther. La masse obtenue (9 g) est analysée par spectrométrie infrarouge qui nous indique la présence d'un carbonyle ester à 1730 cm⁻¹, soit 2,82 moles d'ammonium/kg de produit sec.

EXEMPLE 3 :Modification du monomère puis polymérisation en phase organique (voie 2a)

Dans un réacteur de 3 litres, 200 g de 2-diméthylaminoéthyle méthacrylate sont ajoutés à 246 g de bromooctane dans 450 g de propylène glycol monométhyl éther. Après 3 h de réaction à 80°C, un dosage coulométrique permet de vérifier un taux de conversion de 100% en ion chlorure. Le monomère quaternisé est alors soit purifié par une précipitation dans l'hexane, soit utilisé pour une étape ultérieure (polymérisation).

A la solution issue de l'étape précédente, on ajoute 2 g d'azobis isobutyronitrile et la température est progressivement élevée. Après 1 h et 45 min. (soit à une température de 76°C), on note une augmentation de viscosité ; la réaction est alors maintenue à cette température pendant 3 h. Après refroidissement, on obtient un liant pour peinture dont l'extrait sec est de 50%, soit 2,75 mole d'ammonium/kg de produit sec.

EXEMPLE 4 :Modification du monomère puis polymérisation en phase aqueuse (voie 2b)

Dans un réacteur de 3 litres, 400 g de 2-diméthylaminoéthyl méthacrylate sont ajoutés à 500 g de bromo octane et 200 g d'eau. Au départ, le milieu réactionnel qui est hétérogène est chauffé à 90°C et la réaction est suivie

par dosage coulométrique. Après 4 h de réaction, le taux de conversion en ion chlorure est de 100% (la phase réactionnelle est limpide et homogène). Le produit est refroidi et utilisable pour la polymérisation.

- 5 A la solution aqueuse de l'étape précédente, on ajoute 400 g d'une solution aqueuse de gomme arabique à 1% et 5 g d'azo bis isobutyronitrile. Le mélange est porté à 80°C. Après 1 heure de réaction, la viscosité du mélange augmente très fortement et un précipité apparaît. Après 2 h à cette température, le réacteur est refroidi jusqu'à 30°C environ et le polymère qui se présente sous forme d'une pâte blanchâtre est séché sous vide. Après une semaine de séchage, on
- 10 obtient un solide blanc dont l'analyse par spectrométrie infrarouge confirme la disparition des doubles liaisons du monomère initial et la présence de 2,75 moles d'ammonium/kg de produit sec. Le produit peut alors être dissout dans un solvant organique afin d'obtenir un liant pour peinture marine.

15 EXEMPLE 5 : Préparation d'un polymère de formule(II)

1) Préparation du monomère:

- Dans un ballon tricol de 250 ml équipé d'une agitation et d'un réfrigérant, 5 g de chlorure de méthacryloyle (0,048 mole) sont mélangés à 100 ml de méthyl éthyl cétone (MEK). Sous agitation, mécanique, on ajoute goutte à goutte une solution
- 20 de 4,8 g de 2-aminothiazole (0,048 mole) dans 50 ml de MEK. A la fin de l'addition, la solution est chauffée à 60°C pendant 4 h. Après refroidissement, 50 ml d'eau basique (hydrogénocarbonate de sodium) sont ajoutés de manière à neutraliser l'acide chlorhydrique formé. On récupère après évaporation du solvant 7,5 g de 2-thiazolylméthacrylamide.

25 2) Modification du monomère puis polymérisation (voie 2a)

- Dans un bicol de 100 ml équipé d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, on ajoute 5 g (0,030 mole) de 2-thiazolylméthacrylamide obtenu à l'étape 1) à 14 g de propylène glycol monométhyléther et 4,26 g (0,030 mole) d'iodométhane. Après 10h de réaction à 60°C, un dosage coulométrique indique un taux de conversion
- 30 de 100% en ion iodure. Le monomère quaternisé est alors soit purifié par une précipitation dans l'hexane, soit utilisé pour l'étape de polymérisation.

A la solution obtenue ci-dessus, on ajoute sous agitation mécanique 0,06 g d'azobisisobutyronitrile et la température est progressivement élevée à 85°C.

Après 4 h à cette température, on note une augmentation de la viscosité du mélange. Après refroidissement de la solution, on obtient un liant avec un extrait sec de 40 % prêt à l'emploi pour une fabrication de peinture. Le polymère peut aussi être précipité dans le pentane de manière à obtenir un produit ayant un taux d'ammonium de 3,22 moles/kg sec.

EXEMPLE 6 :

Etude des propriétés antibactériennes des polymères selon l'invention

Le principe de dosage est la mise en contact de la résine qui est un homopolymère à 100% d'ammoniums quaternaires par motif constitutif (sur une surface fixe) avec un inoculum connu d'une souche bactérienne ou fongique (Staphylococcus aureus, Streptococcus faecalis, Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa ou Candida albicans) pendant un temps de contact t (1 ou 30 min).

Le liant est coulé dans des puits stériles puis le solvant est chassé sous vide à chaud pendant une semaine. Un nombre connu de colonies bactériennes est alors mis en contact, puis une partie est prélevée et mise en incubation pendant 48 heures. A ce stade on dénombre alors les colonies restantes.

Polymère 1 : Bromure de N-octyl N,N-diméthylaminopropylméthacrylamide

Polymère 2 : Bromure de N-dodecyl N,N-diméthylaminopropyl méthacrylamide

Polymère 3 : Bromure de N-hexadecyl N,N-diméthylaminopropylméthacrylamide

Polymère 4 : Chlorure de N-octyl N,N-diméthylaminopropylméthacrylamide

Polymère 5 : Chlorure de N-dodécyl N,N-diméthylaminopropylméthacrylamide

Polymère 6 : Chlorure de N-hexadécyl N,N-diméthylaminopropylméthacrylamide

Copolymère 7 : co bromure de N-octyl N,N-diméthyl aminoéthylméthacrylate (47%) co méthacrylate (53%)

Copolymère 8 : co bromure de N-octyl N,N-diméthyl aminoéthylméthacrylate (65%) co méthacrylate (45%)

Les résultats rapportés dans le tableau 1 ci-dessous sont ceux d'un dosage réalisé avec un inoculum de Staphylococcus aureus, le nombre initial de colonies étant $N_0 = 55.10^6$.

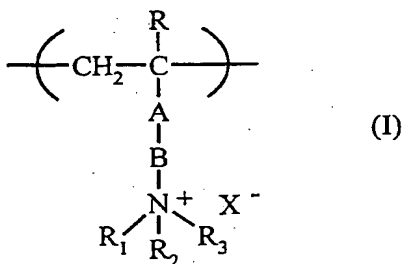
TABLEAU 1

polymère n°	% massique en ammonium quaternaire	taux d'ammonium quaternaire (mole/kg)	N = nombre de colonies bactériennes restantes		
			t = 1 min	t = 30 min. (N ₃₀)	Log (N ₀ /N ₃₀)
1	100	2,75	0,75.10 ⁶	100	5,7
2	100	2,39	48.10 ⁶	0	7,7
3	100	2,11	3.10 ⁶	75	5,9
4	100	3,14	0,02.10 ⁶	30	6,3
5	100	2,67	2,1.10 ⁶	23	6,4
6	100	2,32	1,1.10 ⁶	0	7,7
7	47	1,33		5.10 ⁶	1,0
8	65	1,87		120	6,5

5 Les résultats montrent que les polymères dans lesquels le taux d'ammonium quaternaire est supérieur à 1 mole/kg présente une importance activité antibactérienne.

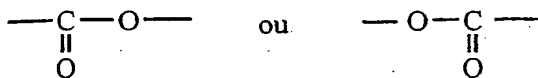
REVENDEICATIONS

1. Polymères non réticulés caractérisés en ce qu'ils sont constitués d'une résine ester et/ou amide à laquelle sont liés par une liaison covalente potentiellement réactive avec l'eau des sels d'ammonium quaternaire, le taux d'ammonium quaternaire étant d'au moins 1 mole/kg, pour leur utilisation comme agents antimicrobiens.
2. Polymères selon la revendication 1, caractérisés en ce que le taux d'ammonium quaternaire est d'au moins 2 moles/kg, en particulier d'au moins 3 moles/kg.
3. Polymères non réticulés caractérisés en ce qu'ils sont constitués d'une résine ester et/ou amide à laquelle sont liés par une liaison covalente potentiellement réactive avec l'eau des sels d'ammonium quaternaire, de formule générale (I) :

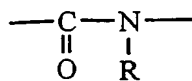


dans laquelle :

- A représente une fonction



et/ou une fonction amide



- R représente H ou CH₃ ;

- B représente une chaîne C₀-C₅ alkylène, linéaire ou ramifiée, ou un groupe arylène ou arylalkylène.

- R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent chacun une chaîne C₁-C₅ alkyle;

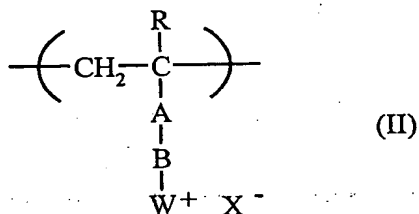
- R₃ représente une chaîne C₈-C₂₀ alkyle ou un groupe aryle ou arylalkyle ;

- X^- représente un anion,

dans lesquels le taux d'ammonium quaternaire est d'au moins 1 mole/kg.

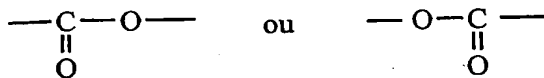
4. Polymères non réticulés caractérisés en ce qu'ils sont constitués d'une résine ester et/ou amide à laquelle sont liés par une liaison covalente

5 potentiellement réactive avec l'eau des sels d'ammonium quaternaire, de formule générale (II)



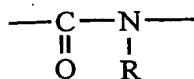
10 dans laquelle

- A représente une fonction



et/ou une fonction amide

15



- R représente H ou CH_3 ;

- B représente une chaîne $\text{C}_0\text{-C}_5$ alkylène, linéaire ou ramifiée ou un groupe arylène ou arylalkylène ;

20 - W^+ est un hétérocycle saturé ou insaturé comprenant un atome d'azote substitué par R_4 , ou directement lié à A ou à B, et pouvant également contenir en plus de l'azote quaternisé un ou plusieurs hétéroatomes, identiques ou différents,

- R_4 représente une chaîne $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alkyle ou un groupe aryle ou aralkyle ;

- X^- représente un anion ;

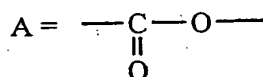
25 dans lesquels le taux d'ammonium quaternaire est supérieur à 1 mole/kg.

5. Polymères caractérisés en ce qu'ils sont constitués d'une résine ester et/ou amide à laquelle sont liés par une liaison covalente potentiellement réactive

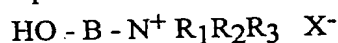
avec l'eau des sels d'ammonium quaternaire, comportant à la fois des motifs de formule (I) et (II) telles que définies dans les revendications 3 et 4.

6. Polymères selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisés en ce que le taux d'ammonium quaternaire est d'au moins 2 moles/kg, notamment d'au moins 3 moles/kg.
7. Polymères selon les revendication 3 ou 5, caractérisés en ce que, lorsque B représente un groupe arylène ou arylalkylène et/ou R₃ est un groupe aryle ou arylalkyle, le cycle aromatique est un groupe phényle et la chaîne alkyle est en C₁-C₅.
8. Polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisés en ce que le pourcentage pondéral de sels d'ammonium quaternaire est d'au moins 80% de la masse du polymère.
9. Polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le pourcentage pondéral de sels d'ammonium quaternaires est de 100 % de la masse du polymère.
10. Polymère selon l'une des revendications 1 à 3 et 6 à 8 choisi parmi le bromure de N-octyl N,N-diméthylaminopropylméthacrylamide, le bromure de N-dodecyl N,N-diméthylaminopropyl méthacrylamide, le bromure de N-hexadecyl N,N-diméthylaminopropylméthacrylamide, le chlorure de N-octyl N,N-diméthylaminopropylméthacrylamide, le chlorure de N-dodécyl N,N-diméthylaminopropylméthacrylamide, le chlorure de N-hexadécyl N,N-diméthylaminopropylméthacrylamide, le co bromure de N-octyl N,N-diméthyl aminoéthylméthacrylate (47%) co méthacrylate (53%) et le co bromure de N-octyl N,N-diméthyl aminoéthylméthacrylate (65%) co méthacrylate (45%).
11. Polymères selon l'une quelconque des revendications 3 à 10, pour leur utilisation en tant qu'agents antimicrobiens.
12. Utilisation des polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, pour la fabrication d'objets ayant des propriétés antimicrobiennes.
13. Utilisation selon la revendication 12, pour la fabrication de matériel médical.
14. Utilisation des polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, pour la fabrication de peintures ou de revêtements.
15. Peinture comprenant à titre de liant au moins un polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

16. Revêtement de façade comprenant à titre de liant au moins un polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.
17. Utilisation des polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour la fabrication de polymères auto-régénérants.
- 5 18. Procédé d'obtention des polymères de formule (I) selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un polymère comportant des fonctions amines tertiaires $-NR_1R_2$ avec un halogénure d'alkyle $R_3 X$ à longue chaîne carbonée linéaire ou substituée par un cycle aromatique, R_1 , R_2 , R_3 et X étant tels que définis dans la revendication 3.
- 10 19. Procédé d'obtention des polymères de formule (I) selon la revendication 3, dans laquelle

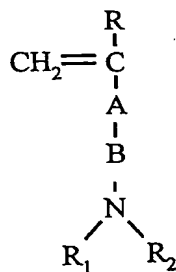


- 15 caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un polymère comportant des fonctions acides libres ou estérifiées avec une alcanolamine dont la fonction amine est sous forme de groupe ammonium quaternaire de formule



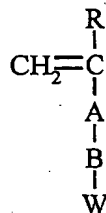
dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 , B et X étant tels que définis dans la revendication 3.

20. Procédé d'obtention des polymères de formule (I) selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il consiste, dans une première étape, à faire réagir un monomère comportant une amine tertiaire de formule :
- 20



- 25 avec un halogénure d'alkyle de formule $R_3 X$,
 R , R_1 , R_2 , R_3 , X , A et B étant tels que définis dans la revendication 3, et, dans une 2ème étape, à polymériser le monomère comportant un groupe ammonium quaternaire.

21. Procédé d'obtention des polymères de formule (II) selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il consiste, dans une première étape, à faire réagir un monomère comportant une amine tertiaire de formule :



5

avec un halogénure d'alkyle de formule R_4X ,

R, R_4 , X, A, et B étant tels que définis dans la revendication 4, et W représente un hétérocycle saturé ou insaturé comprenant un atome d'azote et pouvant également contenir en plus de l'azote un ou plusieurs hétéroatomes, identiques ou différents,

10 et, dans une 2ème étape, à polymériser le monomère comportant un groupe ammonium quaternaire.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 97/02459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F8/44 C08F20/34 C08F20/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 525 751 A (HYMO CORPORATION) 3 February 1993 see the whole document ---	1-10
X	WO 91 18027 A (SMITH KLINE & FRENCH LABORATORIES LTD.) 28 November 1991 see page 7, line 12 - page 8, line 4 see page 8, line 10 - page 13, line 6; claims 1-5 ---	1-12
Y	EP 0 373 494 A (TH. GOLDSCHMIDT AG) 20 June 1990 see the whole document ---	1-21
Y	EP 0 385 627 A (MITSUI-CYANAMID, LTD.) 5 September 1990 see the whole document ---	1-21
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 April 1998

Date of mailing of the international search report

11/05/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. .donal Application No
PCT/FR 97/02459

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No. ____
Y	EP 0 415 055 A (RÖHM GMBH) 6 March 1991 see the whole document ----	1-21
A	EP 0 610 955 A (CYTEC TECHNOLOGY CORP.) 17 August 1994 see claims 1-23 ----	1
A	EP 0 187 281 A (ALLIED CORPORATION) 16 July 1986 see claims 1-12 ----	1
A	GB 2 010 851 A (NITTO ELECTRIC INDUSTRIAL LTD.) 4 July 1979 see the whole document ----	1
A	DE 40 22 651 A (MÜNZING CHEMIE GMBH) 23 January 1992 see the whole document ----	1
A	WO 94 27620 A (GELTEX, INC.) 8 December 1994 see claims 1-43 ----	1
A	DE 42 42 082 A (WITCO GMBH) 16 June 1994 cited in the application see claims 1-6 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/02459

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 525751 A	03-02-93	JP 5032722 A AU 657556 B AU 2059892 A CA 2074758 A DE 69220546 D DE 69220546 T ES 2103015 T US 5587415 A	09-02-93 16-03-95 04-02-93 31-01-93 31-07-97 11-12-97 16-08-97 24-12-96
WO 9118027 A	28-11-91	AU 7867491 A EP 0530242 A	10-12-91 10-03-93
EP 373494 A	20-06-90	DE 3842202 C ES 2058454 T JP 1963926 C JP 2219801 A JP 6092450 B US 5057579 A US 5115040 A	03-05-90 01-11-94 25-08-95 03-09-90 16-11-94 15-10-91 19-05-92
EP 385627 A	05-09-90	JP 2225507 A DE 69004294 D DE 69004294 T KR 9401514 B US 5132358 A	07-09-90 09-12-93 05-05-94 23-02-94 21-07-92
EP 415055 A	06-03-91	DE 3924393 A AT 115615 T DE 59007998 D JP 3066775 A US 5133970 A	31-01-91 15-12-94 26-01-95 22-03-91 28-07-92
EP 610955 A	17-08-94	US 5627260 A AU 671510 B AU 5510694 A BR 9400573 A CA 2115412 A JP 7000712 A US 5670615 A	06-05-97 29-08-96 18-08-94 23-08-94 13-08-94 06-01-95 23-09-97

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. J. Application No

PCT/FR 97/02459

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 187281 A	16-07-86	BR 8600042 A	23-09-86
		CA 1271770 A	17-07-90
		DE 3587419 A	29-07-93
		DE 3587419 T	16-12-93
		JP 61171710 A	02-08-86
		US 4808668 A	28-02-89
GB 2010851 A	04-07-79	JP 1100727 C	18-06-82
		JP 54086584 A	10-07-79
		JP 56045483 B	27-10-81
		DE 2833290 A	05-07-79
		FR 2414916 A	17-08-79
DE 4022651 A	23-01-92	NONE	
WO 9427620 A	08-12-94	AU 7047994 A	20-12-94
		EP 0706399 A	17-04-96
		JP 9500368 T	14-01-97
		US 5624963 A	29-04-97
		US 5703188 A	30-12-97
DE 4242082 A	16-06-94	GB 2273934 A,B	06-07-94

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: de Internationale No
PCT/FR 97/02459

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08F8/44 C08F20/34 C08F20/60

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 525 751 A (HYMO CORPORATION) 3 février 1993 voir le document en entier ---	1-10
X	WO 91 18027 A (SMITH KLINE & FRENCH LABORATORIES LTD.) 28 novembre 1991 voir page 7, ligne 12 - page 8, ligne 4 voir page 8, ligne 10 - page 13, ligne 6; revendications 1-5 ---	1-12
Y	EP 0 373 494 A (TH. GOLDSCHMIDT AG) 20 juin 1990 voir le document en entier ---	1-21
Y	EP 0 385 627 A (MITSUI-CYANAMID, LTD.) 5 septembre 1990 voir le document en entier ---	1-21
	--- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 avril 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/05/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Permentier, W

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dé. de Internationale No
PCT/FR 97/02459

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 415 055 A (RÖHM GMBH) 6 mars 1991 voir le document en entier ----	1-21
A	EP 0 610 955 A (CYTEC TECHNOLOGY CORP.) 17 août 1994 voir revendications 1-23 ----	1
A	EP 0 187 281 A (ALLIED CORPORATION) 16 juillet 1986 voir revendications 1-12 ----	1
A	GB 2 010 851 A (NITTO ELECTRIC INDUSTRIAL LTD.) 4 juillet 1979 voir le document en entier ----	1
A	DE 40 22 651 A (MÜNZING CHEMIE GMBH) 23 janvier 1992 voir le document en entier ----	1
A	WO 94 27620 A (GELTEX, INC.) 8 décembre 1994 voir revendications 1-43 ----	1
A	DE 42 42 082 A (WITCO GMBH) 16 juin 1994 cité dans la demande voir revendications 1-6 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De : . de Internationale No

PCT/FR 97/02459

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 525751 A	03-02-93	JP 5032722 A	09-02-93
		AU 657556 B	16-03-95
		AU 2059892 A	04-02-93
		CA 2074758 A	31-01-93
		DE 69220546 D	31-07-97
		DE 69220546 T	11-12-97
		ES 2103015 T	16-08-97
		US 5587415 A	24-12-96
WO 9118027 A	28-11-91	AU 7867491 A	10-12-91
		EP 0530242 A	10-03-93
EP 373494 A	20-06-90	DE 3842202 C	03-05-90
		ES 2058454 T	01-11-94
		JP 1963926 C	25-08-95
		JP 2219801 A	03-09-90
		JP 6092450 B	16-11-94
		US 5057579 A	15-10-91
		US 5115040 A	19-05-92
EP 385627 A	05-09-90	JP 2225507 A	07-09-90
		DE 69004294 D	09-12-93
		DE 69004294 T	05-05-94
		KR 9401514 B	23-02-94
		US 5132358 A	21-07-92
EP 415055 A	06-03-91	DE 3924393 A	31-01-91
		AT 115615 T	15-12-94
		DE 59007998 D	26-01-95
		JP 3066775 A	22-03-91
		US 5133970 A	28-07-92
EP 610955 A	17-08-94	US 5627260 A	06-05-97
		AU 671510 B	29-08-96
		AU 5510694 A	18-08-94
		BR 9400573 A	23-08-94
		CA 2115412 A	13-08-94
		JP 7000712 A	06-01-95
		US 5670615 A	23-09-97

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Devis. de Internationale No

PCT/FR 97/02459

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 187281 A	16-07-86	BR 8600042 A	23-09-86
		CA 1271770 A	17-07-90
		DE 3587419 A	29-07-93
		DE 3587419 T	16-12-93
		JP 61171710 A	02-08-86
		US 4808668 A	28-02-89
GB 2010851 A	04-07-79	JP 1100727 C	18-06-82
		JP 54086584 A	10-07-79
		JP 56045483 B	27-10-81
		DE 2833290 A	05-07-79
		FR 2414916 A	17-08-79
DE 4022651 A	23-01-92	AUCUN	
WO 9427620 A	08-12-94	AU 7047994 A	20-12-94
		EP 0706399 A	17-04-96
		JP 9500368 T	14-01-97
		US 5624963 A	29-04-97
		US 5703188 A	30-12-97
DE 4242082 A	16-06-94	GB 2273934 A,B	06-07-94